

ALPHA-ALUMINA CATALYST SUPPORT, ITS PRODUCTION AND CATALYST USING THE CATALYST SUPPORT

Patent Number: JP2000044331

Publication date: 2000-02-15

Inventor(s): SHOBU AKEMI; UCHIDA YOSHIO

Applicant(s):: SUMITOMO CHEM CO LTD

Requested

Patent: ☐ JP2000044331 (JP00044331)

Application

Number: JP19990141402 19990521

Priority Number

(s):

IPC C04B35/10 ; B01J21/04 ; B01J23/66 ; B01J32/00 ; B01J35/10 ; B01J37/00 ; C01F7/02 ;

Classification: C07D301/04 ; C07D303/04 ; C07D307/60 ; C07D307/89

EC

Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an α -alumina catalyst support for excellent partial oxidation, to provide a method for producing the support and to obtain a catalyst using the catalyst support.

SOLUTION: (1) This catalyst support comprises an α -alumina molding product having 0.3 μm -4.0 μm average pore diameter and 0.01 cc/g to 15 cc/g pore volume. (2) This catalyst is obtained by supporting silver or silver and one or more of cesium and rhenium on a catalytic component. (3) This method for producing the catalyst support comprises using α -alumina having the shape of octahedron or polyhedron, 2 μm to 20 μm average particle diameter and the ratio of 1/2.D50 to 2.D50 of ≥ 90 wt.% when the average particle diameter is D50 as a raw material, mixing the raw material with water and/or a polymer binder and/or an inorganic binder, molding the mixture to give a raw molding product and drying or heating at 1,000 to 1,800 deg.C to give the α -alumina molded product.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】公開特許公報(A)

(11)【公開番号】特開2000-44331(P2000-44331A)

(43)【公開日】平成12年2月15日(2000.2.15)

(54)【発明の名称】 α -アルミナ触媒担体、その製造方法、該触媒担体を用いた触媒

(51)【国際特許分類第7版】

C04B 35/10

B01J 21/04

23/66

32/00

35/10 301

37/00

C01F 7/02

C07D301/04

303/04

307/60

307/89

// C07B 61/00 300

【F1】

C04B 35/10 B

B01J 21/04 Z

23/66 Z

32/00

35/10 301 G

(19)[PublicationOffice]JapanesePatentOffice(JP)

(12)[KindofDocument]JapanUnexaminedPatentPublication(A)

(11)[PublicationNumberofUnexaminedApplication]JapanUnexaminedPatentPublication2000-44331(P2000-44331A)

(43)[PublicationDateofUnexaminedApplication]2000February15day(2000.2.15)

(54)[TitleofInvention] -ALUMINACATALYSTSUPPORTANDMANUFACTURINGMETHOD,SAIDCATALYSTSUPPORTWASUSED CATALYST

(51)[InternationalPatentClassification7thEdition]

C04B35/10

B01J21/04

23/66

32/00

35/10B01

37/00

C01F7/02

C07D301/04

303/04

307/60

307/89

//C07B61/00B00

[F1]

C04B35/10B

B01J21/04Z

23/66Z

32/00

35/10B01G

37/00	H	37/00H
C01F 7/02	G	C01F7/02G
C07D301/04		C07D301/04
303/04		303/04
307/60		307/60
307/89		307/89
C07B 61/00	300	C07B61/00B00
【審査請求】未請求		[RequestforExamination]Examinationnotrequested
【請求項の数】7		[NumberofClaims] 7
【出願形態】OL		[FormofApplication] OL
【全頁数】7		[NumberofPagesinDocument]7
(21) 【出願番号】特願平 11-141402		(21)[ApplicationNumber]JapanPatentApplicationHei11-141402
(22) 【出願日】平成 11 年 5 月 21 日 (1999. 5. 21)		(22)[ApplicationDate]1999May21day(1999.5.21)
(31) 【優先権主張番号】特願平 10-141547		(31)[PriorityApplicationNumber]JapanPatentApplicationHei10-141547
(32) 【優先日】平成 10 年 5 月 22 日 (1998. 5. 22)		(32)[PriorityDate]1998May22day(1998.5.22)
(33) 【優先権主張国】日本 (JP)		(33)[PriorityCountry]Japan(JP)
(71) 【出願人】		(71)[Applicant]
【識別番号】000002093		[ApplicantCode]000002093
【氏名又は名称】住友化学工業株式会社		[Name] SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD. (DB69-053-5307)
【住所又は居所】大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 号		[Address] Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Kitahama 4-5-33
(72) 【発明者】		(72)[Inventor]
【氏名】葛蒲 明己		[Name] Acorirhizomadiscernmentme
【住所又は居所】北海道登別市美園町 6 丁目 9 番地 9		[Address] Hokkaido Noboribetsu Ichinigaarden town 6-Chome 9 address9
(72) 【発明者】		(72)[Inventor]
【氏名】内田 義男		[Name] Uchida Yoshio

【住所又は居所】茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(74)【代理人】

【識別番号】100093285

【弁理士】

(57)【要約】

【課題】優れた部分酸化用 α -アルミナ触媒担体、その製造方法および該触媒担体を用いた触媒を提供する。

【解決手段】(1)平均細孔直径が $0.3\mu\text{m}\sim 4.0\mu\text{m}$ であり、かつ細孔容積が $0.01\text{cc/g}\sim 15\text{cc/g}$ である α -アルミナ成形体よりなる触媒担体。

(2)銀、銀にセシウム、レニウムの1種以上を触媒成分として上記(1)の触媒担体に担持された触媒。

(3)8面以上の多面体の形状を有し、平均粒子径が $2\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ であり、平均粒子径を $D50$ としたとき、 $1/2\cdot D50\sim 2\cdot D50$ の割合が90重量%以上である α -アルミナ粒子を原料として、水、並びに／又は、高分子結合材及び／若しくは無機系結合材を混合して成形後、生成形体となし、該生成形体を、必要に応じ、乾燥または $100^\circ\text{C}\sim 1800^\circ\text{C}$ の範囲で加熱して得られる α -アルミナ成形体である上記(1)の触媒担体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】平均細孔直径が $0.3\mu\text{m}\sim 4.0\mu\text{m}$ であり、かつ細孔容積が $0.01\text{cc/g}\sim 15\text{cc/g}$ である α -アルミナ成形体よりなることを特徴とする触媒担体。

【請求項2】 α -アルミナ成形体の $2\mu\text{m}$ 以下の細孔直径の細孔容積が全細孔容積の15%以上である請求項1記載の触媒担体。

【請求項3】部分酸化用である請求項1記載の触媒担体。

【請求項4】エチレンオキシド、無水マレイン酸、無水フタル酸、ホルムアルデヒドまたはシクロヘキサノールを生成する反応に有効な部分酸化用である請求項3記載の触媒担体。

[Address]Inside of Ibaraki Prefecture Tsukuba City Kitahara 6 Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB69-053-5307)

(74)[Attorney(s)Representing All Applicants]

[Applicant Code]100093285

[Patent Attorney]

(57)[Abstract]

[Problem] -aluminacatalyst support for partial oxidation which is superior, manufacturing method and catalyst which uses said catalyst support are offered.

[Means of Solution](1)Average pore diameter is $0.3\mu\text{m}$ to $4.0\mu\text{m}$, catalyst support which consists of -alumina molded article where at the same time pore volume is 0.01cc/g to 15cc/g .

(2)In silver and silver catalyst which is borne in catalyst support of the above-mentioned (1) with one kind or more of cesium and rhenium as the catalyst component.

(3)Shape of polyhedron above 8 aspect to possess average particle diameter is $2\mu\text{m}$ to $20\mu\text{m}$, when designating average particle diameter as $D50$, mixing water and/or polymer binder and/or inorganic type binder with the -alumina particle where ratio of $1/2\cdot D50$ to $2\cdot D50$ is 90 weight% or more as starting material, after forming green molding and forming and said green molding, heating in range of drying or 1000 to 1800°C according to need, manufacturing method of catalyst support of the above-mentioned (1) which is -alumina molded article which is acquired.

[Claim(s)]

[Claim 1]Average pore diameter is $0.3\mu\text{m}$ to $4.0\mu\text{m}$, catalyst support which designates that it consists of the -alumina molded article where at the same time pore volume is 0.01cc/g to 15cc/g as a feature.

[Claim 2]Catalyst support which is stated in Claim 1 where pore volume of pore diameter of the $2\mu\text{m}$ or less of -alumina molded article is 15% or higher of total pore volume.

[Claim 3]Catalyst support which is stated in Claim 1 which is a for partial oxidation.

[Claim 4]Catalyst support which is stated in Claim 3 which in reaction which forms ethylene oxide, maleic anhydride, phthalic anhydride, formaldehyde or cyclohexanol as for effective partial oxidation.

【請求項5】銀、または銀にセシウム及びレニウムの1種以上を触媒成分として請求項1乃至3記載の触媒担体に担持された触媒。

【請求項6】8面以上の多面体の形状を有し、平均粒子径が $2\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ であり、平均粒子径をD50としたとき、 $1/2 \cdot D50 \sim 2 \cdot D50$ の割合が90重量%以上である α -アルミナ粒子を原料として、水、並びに／又は、高分子結合材及び／若しくは無機系結合材を混合して成形後、生成形体となし、該生成形体を、必要に応じ、乾燥または $1000 \sim 1800^\circ\text{C}$ の範囲で加熱して得られる α -アルミナ成形体であることを特徴とする請求項1記載の触媒担体の製造方法。

【請求項7】エチレンを分子状酸素により接触気相酸化してエチレンオキシドを製造するに当たり、触媒として請求項5記載の触媒を用いることを特徴とするエチレンからエチレンオキシドを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の平均細孔直径を有し、かつ特定量の細孔容積をもつ α -アルミナ触媒担体、その製造方法、該触媒担体を用いた触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、部分酸化用触媒担体として溶融アルミナを主骨材とし、これに無機結合剤を配合してなるものが使用されている。しかし、この担体は原料溶融アルミナの大きさ、形状が不均一であるために、細孔分布が不均一で、かつ細孔直径が $0.001\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ と広範囲になり、反応の転化率（仕込み原料に対する変化した原料の体積百分率で表わされる）が低くとどまり、また、細孔分布が広いことによって、銀触媒の担持状態が不均一となり、結果として、選択率（反応生成物の目的生成物の体積百分率で表される）が低く、必ずしも十分とはいえず、さらに優れた触媒の開発が要望されている。

【0003】最近の技術改善の方向は、高い転化率および、より高い選択率を与える触媒担体の開発に向けられ

[Claim5]InsilverorsilvercatalystwhichisborneincatalystsupportoftheClaims1through3withonekindormoreof cesiumandrhenumascatalystcomponent.

[Claim6]Shapeofpolyhedronabove8aspecttopossessaverageparticlediameterbeing $2\mu\text{m}$ to $20\mu\text{m}$ to be, When designating average particlediameter as D50, mixing water, and/or polymer binder and/or inorganic type binder with alumina particle where ratio of $1/2 \cdot D50$ to $2 \cdot D50$ is the 90 weight% or more as starting material, after forming green molding and forming and the said green molding, heating in range of drying or 1000 to 1800°C according to need, the manufacturing method of catalyst support which states in Claim1 which designates that it is α -alumina molded article which is acquired as feature.

[Claim7]Catalytic gas-phase oxidation of ethylene with molecular oxygen, when it produces ethylene oxide, the method which produces ethylene oxide from ethylene which designates that it uses catalyst which states in Claim5 as catalyst as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention has specific average pore diameter, α -alumina catalyst support and manufacturing method which has the same time have pore volume of certain amount, regards catalyst which uses the said catalyst support.

[0002]

[Prior Art] Until recently, fused alumina is designated as main aggregate as catalyst support for partial oxidation, inorganic binder is combined to this and those which become are used. But, As for this support size of starting material fused alumina, Because shape is non uniform pore distribution being non uniform, at same time pore diameter becomes $0.001\mu\text{m}$ to $500\mu\text{m}$ and broad range, reaction turnover (It is displayed with volume percent of starting material which confronts addition starting material and changes) is restricted low, in addition, bearing state of silver catalyst becomes non uniform due to fact that pore distribution is wide, selectivity (It is displayed with volume percent of target product which is in midst of reaction forming) is low as result, always fully cannot say, furthermore development of the catalyst which is superior is demanded.

[0003] Direction of recent technology improvement is directed to development of catalyst support which gives high conversion

ている。他方、仮焼 α -アルミナ粉末等を主骨材とし、これに無機充填剤を配合して成る、比較的表面积の高い触媒担体が提案されている。この仮焼 α -アルミナよりなる部分酸化用触媒担体の多くは、主骨材として焼成アルミナ粉末を使用し、無機結合剤としてシリカ-アルミナよりなるムライト質、あるいはこれに相当するものが、該アルミナ粉末と無機結合剤の合計量中10~30重量%の範囲で添加されている。この担体は無機結合剤を多量に含んでいるため、アルミナ粉末粒子よりなる構成部分と無機結合剤よりなる構成部分とに大きく別れるため、細孔分布が0.01 μ m~100 μ mと広く不均一となり、その結果として、反応の転化率および選択率が低下するという不都合を招く欠点がある。

【0004】従来、一般に転化率を向上させるには、担体の比表面積を大きくすることにより、活性を高めることで対応されている。すなわち、実際の反応は、転化率が標準値に達するまで温度を上げる方法で実施されるため、活性を高めることにより反応開始温度を低くでき、低い反応温度ゾーンから反応が遂行されるため、好ましくない副生成物の生成を抑制するという効果を発揮し、それ故、選択率を改善することができる。一方、数パーセントの向上で、極めて大きな付加価値を生み出す選択率を向上させる方法にも、種々の議論があるが、担体が無活性物質よりなり、その細孔の平均直径が反応に適する範囲内で、狭い範囲に限定された均一細孔分布を持つことが重要視されているが、現実の触媒として、このような効果を発現させる担体として、どのような細孔直径および細孔分布を有するものが適しているかは、いまだ明らかではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の部分酸化用触媒担体の欠点を解消する優れた部分酸化用 α -アルミナ触媒担体、その製造方法および該触媒担体を用いた触媒を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、これらの課題につき鋭意研究を重ねた結果、8面以上の多面体の形状を有し、特定の平均粒子径および粒径分布を有する α -アルミナ粒子を原料として用いて得られる α -アルミナ成形体よりなる触媒担体を見出し、これに部分酸化用の触媒を担持すると、優れた反応の転化率と選択率を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

ratio and a higher selectivity. It designates other and calcining α -alumina powder etc. as main aggregate, combines the inorganic filler to this and becomes catalyst support where surface area is high relatively is proposed. Many of catalyst support for partial oxidation which consists of this calcining alumina uses the intercalated alumina powder as main aggregate, mullite-like which consists of silica-alumina as the inorganic binder, or those which are suitable to this, are added in range of the 10 to 30 wt% in total amount of said alumina powder and inorganic binder. As for this support because inorganic binder is included in large amount, in order with into constituent part which consists of alumina powder particle and inorganic binder the constituent part which consists of divided largely pore distribution 0.01 μ m to 100 μ m wide becomes nonuniform, there is a deficiency which causes undesirable that the reaction turnover and selectivity decrease as result.

[0004] Until recently, conversion ratio improves generally, it corresponds by the fact that activity is raised by enlarging specific surface area of support. Effect that can be shown, until conversion ratio reaches to standard value, because it is executed with method which increases temperature, because initial reaction temperature it can make namely, actual reaction low, reaction is accomplished from low reaction temperature zone by raising activity, it controls formation of the desirable by-product, therefore, selectivity can be improved. On one hand, With improvement to several percent, selectivity which produces quite big added value improves in method which, There is various argument, but, support consists of inactive substance, in side range where average diameter of the pore is suited for reaction, having uniform pore distribution which in narrow range is limited is attached importance, but whether which kind of pore diameter and those which possess pore distribution are suitable as support which reveals this kind of effect as actual catalyst, it is not yet clear.

[0005]

[Problem to be Solved by the Invention] Object of this invention, cancels deficiency of catalyst support for conventional partial oxidation the α -alumina catalyst support for partial oxidation which is superior, offers manufacturing method and the catalyst which uses said catalyst support.

[0006]

[Means to Solve the Problems] As for this invention etc, When result of diligent research, it possesses shape of polyhedron above the 8 aspect concerning these problem, it discovers catalyst support which consists of α -alumina molded article which is acquired specific average particle diameter and the alumina particle which possesses particle diameter distribution as starting material using bears catalyst for the partial oxidation in

【0007】すなわち、本発明は、下記の(1)～(7)に関する。

(1) 平均細孔直径が $0.3\mu\text{m} \sim 4.0\mu\text{m}$ であり、かつ細孔容積が $0.01\text{cc/g} \sim 15\text{cc/g}$ である α -アルミナ成形体よりなることを特徴とする触媒担体。

(2) α -アルミナ成形体の $2\mu\text{m}$ 以下の細孔直径の細孔容積が全細孔容積の15%以上である上記(1)に記載の触媒担体。

(3) 部分酸化用である上記(1)に記載の触媒担体。

(4) エチレンオキシド、無水マレイン酸、無水フタル酸、ホルムアルデヒドまたはシクロヘキサノールを生成する反応に有効な部分酸化用である上記(3)に記載の触媒担体。

(5) 銀、または銀にセシウム及びレニウムの1種以上を触媒成分として上記(1)乃至(3)に記載の触媒担体に担持された触媒。

(6) 8面以上の多面体の形状を有し、平均粒子径が $2\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ であり、平均粒子径を D_{50} としたとき、 $D_{10}/2 \sim D_{50} \sim 2 \cdot D_{50}$ の割合が90重量%以上である α -アルミナ粒子を原料として、水、並びに／又は、高分子結合材及び／若しくは無機系結合材を混合して成形後、生成形体となし、該生成形体を、必要に応じ、乾燥または $1000 \sim 1800^\circ\text{C}$ の範囲で加熱して得られる α -アルミナ成形体である上記(1)に記載の触媒担体の製造方法。

(7) エチレンを分子状酸素により接触気相酸化してエチレンオキシドを製造するに当たり、触媒として上記(5)に記載の触媒を用いることを特徴とするエチレンからエチレンオキシドを製造する方法。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明において、触媒担体となる α -アルミナ成形体としては、平均細孔直径が $0.3\mu\text{m} \sim 4.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ であり、細孔容積が $0.01 \sim 0.15\text{cc/g}$ 、好ましくは $0.04\text{cc/g} \sim 0.15\text{cc/g}$ である。

this, you discovered fact that reaction turnover and the selectivity which are superior are shown, this invention reached to completion.

[0007] Namely, this invention regards below-mentioned (1) to (7).

(1) Average pore diameter is $0.3\text{ }\mu\text{m}$ to $4.0\text{ }\mu\text{m}$, catalyst support which designates that it consists of the α -alumina molded article where at a same time pore volume is 0.01cc/g to 15cc/g as a feature.

(2) Catalyst support which is stated in above-mentioned (1) where the pore volume of pore diameter of $2\text{ }\mu\text{m}$ or less of α -alumina molded article is 15% or higher of the total pore volume.

(3) Catalyst support which is stated in above-mentioned (1) which is for partial oxidation.

(4) Catalyst support which is stated in above-mentioned (3) which in the reaction which forms ethylene oxide, maleic anhydride, phthalic anhydride, formaldehyde or the cyclohexanol is a fore effective partial oxidation.

(5) In silver or silver catalyst which is borne in catalyst support which is stated in above-mentioned (1) through (3) with one kind or more of cesium and rhenium as catalyst component.

(6) Shape of polyhedron above 8 aspect to possess average particle diameter being $2\text{ }\mu\text{m}$ to $20\text{ }\mu\text{m}$, to be, When designating average particle diameter as D_{50} , mixing water, and/or polymer binder and/or inorganic type binder with α -alumina particle where ratio of $D_{10}/2$ to $2 \cdot D_{50}$ is the 90 weight% or more as starting material, after forming green molding and forming and the said green molding, heating in range of drying or 1000 to 1800°C according to need, the manufacturing method of catalyst support which is stated in above-mentioned (1) which is α -alumina molded article which is acquired.

(7) Catalytic gas-phase oxidation of ethylene with molecular oxygen, when it produces ethylene oxide, the method which produces ethylene oxide from ethylene which designates that it uses catalyst which is stated in above-mentioned (5) as catalyst as a feature.

[0008]

[Embodiment of invention] You explain in detail below concerning this invention. Regarding to this invention, average pore diameter is $0.3\text{ }\mu\text{m}$ to $4.0\text{ }\mu\text{m}$ and preferably $0.3\text{ }\mu\text{m}$ to $2.0\text{ }\mu\text{m}$ as the α -alumina molded article which becomes catalyst support, pore volume is 0.01 to 0.15cc/g and preferably 0.04cc/g to 0.15cc/g .

【0009】本発明の触媒担体としては、平均細孔直径が $0.3\mu\text{m}$ より小さくなると選択率が低くなり、一方、 $4.0\mu\text{m}$ より大きくなると転化率が低くなり好ましくない。また、細孔容積が 0.01cc/g より少なくなると転化率および選択率がともに低下し、一方、 0.15cc/g より多くなると転化率が劣るようになるので好ましくない。

【0010】本発明の触媒担体において、 α -アルミナ成形体は、通常 $2\mu\text{m}$ 以下の細孔直径の細孔容積が全細孔容積の15%以上、特に40%以上であることが、転化率を高める点からは好ましい。

【0011】次に、本発明の担体の製造方法について説明する。本発明の触媒担体は、原料 α -アルミナ粒子を、水、並びに／又は、高分子結合材及び／若しくは無機系結合材を混合して、造粒、スプレー、押し出し等の公知の方法にて成形後、球状、ペレット状、リング状等の形状の生成形体となし、該生成形体を、必要に応じ、乾燥または $1000\sim 1800^\circ\text{C}$ 、好ましくは約 $1200\sim 1700^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱し、平均細孔直径および細孔容積を上述した範囲に制御された成形体を製造することができる。

【0012】水、または高分子結合材の水溶液の α -アルミナ粒子に対する添加量は、特に制限するものではないが、通常、 α -アルミナ粒子100重量部に対して、 $0.1\sim 5$ 重量部添加される。高分子結合材の濃度は、通常、 $0.1\sim 20$ 重量%の濃度で用いられる。また、該 α -アルミナ粒子に対する無機系結合材は、 α -アルミナ粒子100重量部に対して、通常、 $0.1\sim 10$ 重量部添加される。焼成時間は用いる原料 α -アルミナ粒子の粒子径、結合剤の種類等により、所望の担体強度を与えるように焼成温度との関連において決めればよい。

【0013】本発明において、原料 α -アルミナ粒子としては、通常、8面以上の多面体の形状を有し、平均粒子径 $2\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ であり、平均粒子径を $D50$ としたとき、 $1/2\cdot D50\sim 2\cdot D50$ の割合が90重量%以上である α -アルミナ粒子が用いられる。平均粒子径および粒子径分布が、上記の範囲を外れると、本発明の触媒担体を規定する平均細孔直径および細孔容積を与えることが困難となる。また、原料 α -アルミナ粒子の比表面積は $1\text{m}^2/\text{g}\sim 0.1\text{m}^2/\text{g}$ の範囲、好適には $0.5\text{m}^2/\text{g}\sim 0.2\text{m}^2/\text{g}$ のものが有効である。

[0009]As catalyst support of this invention, when average pore diameter becomes smaller than the $0.3\mu\text{m}$, selectivity is low either, when on one hand, it becomes larger than $4.0\mu\text{m}$, conversion ratio to below is not desirable. In addition, when pore volume decreases than 0.01cc/g , conversion ratio and the selectivity to decrease together, when on one hand, it becomes more than the 0.15cc/g , because it reaches a point where conversion ratio is inferior it is not desirable.

[0010]In catalyst support of this invention, as for α -alumina molded article, usually for the pore volume of pore diameter of $2\mu\text{m}$ or less 15% or higher of total pore volume, to be especially 40% or higher, it is desirable from point which raises the conversion ratio.

[0011]Next, you explain concerning manufacturing method of support of this invention. As for catalyst support of this invention, starting material α -alumina particle, mixing water, and/or polymer binder and/or inorganic type binder, after forming, green molding and forming and said green molding of spherical shape, the pellet and ring or other shape, to heat with temperature range of drying or 1000 to 1800°C and preferably approximately 1200 to 1700°C according to need, it can produce the molded article which is controlled to range which description above it does average pore diameter and pore volume with granulating spray and the extrusion or other known method.

[0012]Addition quantity for water, or α -alumina particle of aqueous solution, polymer binder is not something which especially is restricted usually, vis-a-vis α -alumina particle 100 parts by weight, 0.1 to 5 parts by weight it is added. Concentration of polymer binder usually is used with concentration of 0.1 to 20 weight%. In addition, inorganic type binder for said α -alumina particle, 0.1 to 10 parts by weight is usually added vis-a-vis α -alumina particle 100 parts by weight sintering time in order to give desired support strength with particle diameter of starting material α -alumina particle which is used and type of binder, should have decided at the time of being related with sintering temperature.

[0013]Regarding to this invention, usually, it possesses shape of the polyhedron above as starting material α -alumina particle, it is average particle diameter $2\mu\text{m}$ to $20\mu\text{m}$, when designating average particle diameter as $D50$, it can use α -alumina particle where ratio of $1/2\cdot D50$ to $2\cdot D50$ is 90 weight% or more. When average particle diameter and particle diameter distribution, deviate from above-mentioned range, it becomes difficult to give average pore diameter and pore volume which stipulate the catalyst support of this invention. In addition, as for specific surface area of starting material α -alumina particle range of $1\text{m}^2/\text{g}$ to $0.1\text{m}^2/\text{g}$,

【0014】このような α -アルミナ粒子としては、例えば、商品名スミコランダム（住友化学工業株式会社製）あるいは相当品を挙げられる。スミコランダム粒子は、粒子の大部分が単結晶として存在し、均一な粒子径、均一な粒子形状、均一な細孔直径を有している。また、原料 α -アルミナ粒子にはナトリウム等の他の成分が常用の範囲で含有していてもかまわない。

【0015】本発明において、高分子結合材としては、デンプン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等が挙げられ、無機結合材としては、アルミナゾル、シリカゾル、ジルコニアゾル等があげられる。

【0016】本発明の触媒担体は、当分野で常用の手段で触媒を担持すれば、その α -アルミナ成形体の細孔直径および細孔容積のためと推測されるが、触媒成分が均一に担持でき、結果として転化率および選択率を顕著に高めることができることになる。本発明の触媒担体は、各種の部分酸化用の触媒担体に適しており、エチレンからエチレンオキシドを、ベンゼン、ブテン、クロトンアルデヒド等から無水マレイン酸を、ナフタレンなどの縮合環化合物等から無水フタル酸を、メタンからホルムアルデヒドを、シクロヘキサノールからシクロヘキサノールを、等生成する反応に有効な部分酸化用等およびその他の触媒合成反応に有効な触媒製造用の担体として有利に利用でき、特に、エチレンを分子状酸素により接触気相酸化してエチレンオキシドを製造用の銀触媒系の触媒としてに用いるに好適である。

【0017】本発明の触媒の触媒成分である銀を担持するために使用される銀化合物は、例えば、アミンと水性溶媒中で可溶な錯体を形成し、そして500°C以下、好ましくは300°C以下の温度で分解して銀を析出するものである。このような化合物の例としては、塩化銀、硫酸銀、炭酸銀、および酢酸銀、シュウ酸銀などの各種カルボン酸銀を挙げることができ、特に、シュウ酸銀が好ましい。錯体形成剤としてのアミンは、上記銀化合物を水性溶媒中で可溶化し得るものが用いられ、かかるアミンとしては、例えば、アンモニア、1～6個の炭素を有するアミン類が挙げられる。中でもアンモニア、ブチルアミン、エタノールアミンなどのモノアミン、エタノールアミンなどのアルカノールアミン、エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミンなどのポリアミンが好ましい。特にエチレンジアミンおよび/または1,3-プロパンジアミンの使用が最適である。

those of 0.5m 2/g to 0.2m 2/g are effective ideally.

[0014] As this kind of α -alumina particle, for example, tradename スミコランダム (DANA 4.3.1.1) (Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB69-053-5307) make) or corresponding material can be listed. スミコランダム (DANA 4.3.1.1) particle major portion of particle exists as single crystal, has possessed uniform particle diameter, uniform particle form and uniform pore diameter. In addition, in starting material α -alumina particle sodium or other component containing in usual range, you are not concerned.

[0015] Regarding to this invention, you can list starch, polyvinyl alcohol and the carboxymethyl cellulose as polymer binder, you can list alumina sol, silica sol and the zirconia sol etc as inorganic binder.

[0016] Catalyst support of this invention is presumed, if with this field catalyst bearing is done with usual means, pore diameter of α -alumina molded article and for the sake of pore volume, but catalyst component bearing is possible in the uniform, mean to be able to raise conversion ratio and selectivity remarkably as result. As for catalyst support of this invention, being suited for catalyst support for various partial oxidation, to be, from ethylene oxide, benzene, from butene and crotonaldehyde to maleic anhydride, from naphthalene or other fused ring compound to the phthalic anhydride, from methane in reaction which such as forms cyclohexanol, from cyclohexanone for effective partial oxidation and can be able to utilize formaldehyde, profitably, other catalyst synthetic reaction as support for effective catalyst production, especially, the ethylene catalytic gas-phase oxidation is done with molecular oxygen and for ethylene oxide as the catalyst of silver catalyst system of production it uses it is ideal.

[0017] It is something where silver compound which is used in order to bear the silver which is a catalyst component of catalyst of this invention forms soluble complex in the for example amine and aqueous solvent, and disassembles with temperature of 500 °C or below and preferably 300 °C or below and precipitates silver. As example of this kind of compound, it can list silver chloride, silver sulfate, the silver carbonate, and silver acetate and silver oxalate or other various silver carboxylate, especially, the silver oxalate is desirable. As for amine as complex formation agent, those which solubilizing it and can use the above-mentioned silver compound in aqueous solvent, can list amines which possesses carbon of for example ammonia and 1 to 6 as this amine, ammonia, butylamine, ethanolamine or other monoamine, ethanolamine or other alkanolamine, ethylenediamine and 1,3-propanediamine or other polyamine are desirable even among them. Use of especially ethylenediamine and/or 1,3-propanediamine is

【0018】上記のごとき化合物を α -アルミナ触媒担体に含浸する方法としては、次のような方法が採用できるがこれに限定されるものではない。すなわち、担体に銀化合物を含浸するには、銀化合物をアミンとの水溶液の形として用いることが最も現実的であるが、アルコールなどを加えた水溶液としても用い得る。最終的には触媒成分として1~35重量%の銀が担持されるように、含浸溶液中の銀濃度は選定される。含浸は通常の方法で実施できる。必要であれば、減圧、加熱スプレー吹き付けなどを併用することができる。アミンは銀化合物を錯体化に必要な量（通常アミン基2個が銀1原子に対応する）で加えられる。通常、必要な量より0~30重量%過剰に加えるのがよい。

【0019】含浸後の熱処理は、銀が担体上に析出するに必要な温度と時間を選定して実施される。担体上にできるだけ銀が均一に微細な粒子、例えば、0.05~0.8 μ mの粒子として存在するような条件を採用することが最も好ましい。一般的に熱処理は高温、長時間となるほど析出した銀粒子の凝集を促進するの傾向があるので配慮すべきである。好ましい熱処理は130~300 $^{\circ}$ Cの範囲で、加熱した空気または窒素などの不活性ガス、または加熱水蒸気または反応ガス、酸素を含む還元性混合ガス等を使用して行われる。

【0020】本発明の触媒は、 α -アルミナからなる触媒担体上に全触媒重量に基づき、銀が、1~35重量%、好ましくは3~25重量%の量で担持される。担持された銀は担持上で通常金属銀の形態にある。

【0021】本発明の触媒の製造に当たり、銀成分以外の促進剤としてはカチオン成分、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等、周期律表I B族、II B族、III B族、IVA族、IV B族、VA族、VB族、VIA族およびテルルの金属塩からなる群から選ばれた、少なくとも1種の金属塩を用いることができる。

【0022】触媒成分としてのカチオン成分は、水性溶媒中の可溶性化合物の形態で、可溶濃度以下で加えられるのが好ましいが、一部不溶な状態になっていてもかまわない。このような化合物の例としては、硝酸塩、炭酸塩、ハロゲン塩、水酸化物、亜硝酸塩、硫酸塩、などの無機塩類、および例えば、ギ酸塩などのカルボン酸塩が挙げられる。促進剤として1000ppm以下、好ましくは5ppm以上500ppm以下の塩素、臭素または

optimum

[0018] You can adopt next kind of method as method which impregnates the above-mentioned or other compound in alumina catalyst support, but it is not something which is limited in this silver compound is impregnated in namely, support, it is actual to use silver compound as shape of aqueous solution of amine, but as aqueous solution which adds the alcohol it can use. As for finally in order for silver of 1 to 35 wt% to be borne as the catalyst component, silver concentration in impregnation solution is selected. It can execute impregnation with conventional method. If it is necessary, vacuum and heated sprays such as it blows and can jointly use silver compound complexation does amine can be added with required quantity (amine group 2 corresponds to silver 1 atom usually.) usually, it is good from required quantity to add to 0 to 30 wt% excess.

[0019] Thermal processing after impregnating is executed, silver precipitates selecting temperature and time which is necessary on support. It is most desirable to adopt kind of condition where on support as much as possible silver exists in uniform form of particle of microscopic particle and for example 0.05 to 0.8 μ m. Because generally thermal processing extent which becomes high temperature and the length promotes cohesion of silver particle which was precipitated is a tendency it is good to consider. Desirable thermal processing is done using air or nitrogen or other inert gas or heated steam or reactive gas and includes oxygen reductivity mixed gas etc which in range of 130 to 300 $^{\circ}$ C are heated.

[0020] As for catalyst of this invention, on catalyst support which consists of the α -alumina silver is borne at quantity of 1 to 35 wt% and preferably 3 to 25 wt% on basis of total catalyst weight as for silver which is borne on bearing usually there is a shape of metallic silver.

[0021] At time of production of catalyst of this invention, it was chosen from group which such as cationic component consists of metals of the Periodic Table Group I B, Group II B, Group III B, Group IV A, Group IV B, Group V A, the V B family, Group VI A and tellurium for example alkali metal salt and alkali earth metal salt as promoter other than silver component, metal salt of at least 1 kind can be used.

[0022] As for cationic component as catalyst component, with form of soluble compound in the aqueous solvent, it is desirable to be added with soluble concentration or less, but partly insoluble having become state, you are not concerned. As example of this kind of compound, you can list nitrate salt, carbonate, the halogen salt, hydroxide, nitrite, sulfate, or other inorganic salts and for example formic acid salt or other carboxylate. As promoter chlorine of 1000 ppm or less and

フッ素などのハロゲン塩が加えられることが好ましい。カチオン成分は銀含浸溶液中に添加してもよくまた前含浸でも含浸後でも構わない。

【0023】本発明の触媒は、全触媒重量に基づき触媒成分としてのアルカリ金属は好ましくは10~10、000ppm(アルカリ金属として)より好ましくは、50~5000ppmの量で含有する。アルカリ金属としては例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどのいずれでもよい。これらは1種または2種以上で用いられる。アルカリ金属がセシウムの場合、特に50~1000ppmが好ましい。添加は同時含浸が好ましい。これらのものの一部または全部が塩化物、臭化物または弗化物などのハロゲン化物、特に塩化物の形で加えられるのがよい。アルカリ土類金属は例えばベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、のいずれでもよい。これらは一種または2種以上で担持されてもよい。触媒成分としてカチオン成分を同時含浸以外の含浸で添加する場合には、120~300℃の範囲で、窒素などの不活性気体、空気、酸素、反応ガス、または適当な還元性雰囲気、例えば、酸素を含む還元性混合ガス中で有機物を乾燥し担持するのが好ましい。これによりカチオン成分は担体上に均一に分散される。

【0024】他の金属塩としては、レニウム、モリブデン、タンダステン、クロム、チタン、ハフニウム、トリウム、ジルコニア、バナジウム、タリウム、タンタル、ニオブ、ガリウムおよびゲルマニウムのような金属の塩を挙げることができる。特にレニウムの塩が好ましく用いられる。例えば、ハロゲン化レニウム、オキシハロゲン化レニウム、レニウム酸塩、過レニウム酸塩が用いられる。金属塩は0~3000ppm(金属として)より好ましくは、50~2000ppmの量で添加して用いられる。添加は他の成分と同時に含浸がより好ましいが、別々に担持させることもできる。

【0025】本発明の触媒、特に、部分酸化触媒としては、本発明の触媒担体に銀、セシウム、レニウムを触媒成分として担持させた触媒が、特に好ましく用いられる。本発明の触媒は、触媒成分を担持した後の触媒の平均細孔直径が0.03 μ m~0.5 μ mであることが好ましい。特に好ましくは0.05 μ m~0.2 μ mの平均細孔直径のものが用いられる。触媒の平均細孔直径が0.05 μ mより小さくなると転化率および選択率が低下し、一方、0.5 μ mより大きくなると転化率が低下し、好ましくなくなる。

preferably 5ppm or more 500ppm or less, it is desirable to be able to add bromine or fluorine or other halogen salt. To be possible to add cationic component in silver impregnation solution and front impregnation or it does not care after impregnating.

[0023] As for catalyst of this invention, as for alkali metal as catalyst component on the basis of total catalyst weight preferably 10 to 10,000 ppm (alkali metal doing) more preferably, it contains a quantity of the 50 to 5000 ppm for example lithium sodium potassium and rubidium. It is good cesium or other whichever as alkali metal. These are used with one, two or more kinds. When alkali metal is cesium, especially 50 to 1000 ppm is desirable. Addition simultaneous impregnation is desirable. One part or all of these ones chloride, it is good to be added bromine or the fluoride or other halide and especially chloride in form alkali metal for example beryllium magnesium calcium strontium and barium is good whichever. These may be borne with one, two or more kinds. When cationic component is added in impregnation other than simultaneous impregnating as catalyst component, in range of 120 to 300 °C, organic substance is dried in reductivity mixed gas which includes nitrogen or other inert gas air, oxygen, reactive gas or suitable reductive atmosphere and for example oxygen and it is desirable to bear. Because of this cationic component is dispersed to uniform support.

[0024] As other metal salt, salt of metal like rhenium molybdenum tungsten chromium titanium hafnium thorium zirconia, the vanadium thallium tantalum niobium gallium and germanium can be listed. Especially, it can use salt of rhenium desirably. It can use for example halogenation rhenium oxyhalogenation rhenium rhenium acids salt and per rhenic acids salt metal salt is used 0 to 3000 ppm (metal doing) more preferably, adding a quantity of the 50 to 2000 ppm. Addition simultaneous impregnation with other component is more desirable, but it is possible also to bear separately.

[0025] Catalyst of this invention, especially, as partial oxidation catalyst, especially it can use catalyst which bears silver, cesium and rhenium for the catalyst support of this invention as catalyst component, desirably. As for catalyst of this invention, after bearing catalyst component, it is desirable for average pore diameter of catalyst to be 0.03 μ m to 0.5 μ m. It can use those of average pore diameter of particularly preferably 0.05 μ m to 0.2 μ m. When average pore diameter of catalyst becomes smaller than 0.05 μ m, conversion ratio and selectivity decrease, when on the other hand, it becomes larger than the 0.5 μ m, conversion ratio decreases, becomes desirable.

【0026】本発明の銀触媒系を用いて、エチレンを分子状酸素により酸化して酸化エチレンを製造する方法において採用できる反応条件は、これまで当分野で知られているすべての条件が採用できるが、工業的製造規模における一般的な条件、すなわち原料ガス組成としてエチレン0.5～40容量%、酸素3～10容量%、炭酸ガス5～30容量%、残部が窒素、アルゴン、水蒸気等の不活性ガスおよびメタン、エタン等の低級炭化水素類であり、さらに反応抑制剤として2塩化エチレン、塩化ジフェニル等のハロゲン化物を添加してもよい。空間速度としては、1000～30000/hr [SV (Standard Volume) : 毎時充填触媒1L (リットル) 当たりを通過する標準温度および圧力におけるガスの流量数]、好ましくは、3000～8000/hrであり、また、圧力は2～40 kg/cm²、好ましくは10～35 kg/cm²が好適に採用できる。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。平均細孔直径、細孔容積は水銀圧入法によって求めた値を示す。

【0028】実施例1～6および比較例1～3

第1表に示す α -アルミナ粒子(住友化学工業株式会社製 商品名スミコランダム)100重量部を皿型造粒機に供給しながら、10重量%のポリビニルアルコール水溶液を2重量部を噴霧により供給し、中心粒径3mmに造粒し、110℃で乾燥して、次いで1600℃で2時間焼成した。得られた担体の物性を第1表に示す。比較として、スミコランダムに代えて、ノートン社製の触媒担体SA5561を用いた担体を比較例1として第1表に示した。

【0029】

[0026] Silver catalyst system of this invention using ethylene oxidation doing with molecular oxygen, regarding to method which produces ethylene oxide, you can adopt as for reaction condition which, So far you can adopt all condition which are known with this field, but the ethylene 0.5 to 40 volume %, oxygen 3 to 10 volume %, carbon dioxide gas 5 to 30 volume % and remainder are nitrogen, the argon, water vapor or other inert gas and methane and ethane or other lower hydrocarbons as general condition namely the starting material gas composition in industrial production scale, it is possible to add ethylene dichloride and biphenyl chloride or other halide furthermore as reaction inhibitor. As interval rate, 1000 to 30000/hr [In standard temperature and pressure which is passed in such a SV (standard Volume): each hour fullness catalyst 1 L (liter) flow number of gas], it is preferably and 3000 to 8000/hr, in addition, the pressure can adopt for ideal 2 to 40 kg/cm² and preferably 10 to 35 kg/cm² 3.

[0027]

[Working Example(s)] This invention is explained concretely below, with Working Example, but this invention is not something which is limited in these average pore diameter and pore volume show value which was sought with the mercury intrusion method.

[0028] Working Example 1 to 6 and Comparative Example 1 to 3

While supplying α -alumina particle (Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB69-053-5307) make a trade name スミコランダム (DANA4.3.1.1)) 100 parts by weight which is shown in Table 1 to the plate shape granulator, polyvinyl alcohol aqueous solution of 10 wt % is supplied 2 parts by weight with atomization, the granulating die center particle diameter 3 mm, dried with 110 °C, 2 hours, calcined next with 1600 °C. property of support which is acquired is shown in the Table 1. As comparison, replacing to スミコランダム (DANA4.3.1.1), it showed in Table 1 with support which is catalyst support SA5561 of Norton Co. make as Comparative Example 1.

[0029]

【表 1】

[Table]

第1表

	原料アルミナ 名称	1次粒子径		<1/2D50 >2-D50	平均細孔直径	細孔容積	<2 μ m細孔 割合(%)
		μ m	%		μ m	cc/g	
実施例1	スミコランダム AA2	2	0	2.2	0.33	0.02	45
実施例2	AA3	3	0	0.5	0.48	0.05	47
実施例3	AA4	4	0	0	1	0.12	81
実施例4	AA5	5	0	0	1	0.1	83
実施例5	AA10	10	0.4	1	2.3	0.15	25
実施例6	AA18	18	1	0	3.8	0.13	18
比較例1	AA05	0.5	0	2	0.2	0.14	99
比較例2	AA1	1	0	2.5	0.25	0.01	70
比較例3	SA5561				0.36	0.18	14

【0030】第1表より、本発明の触媒担体は細孔直径の分布が狭く、部分酸化用触媒担体として有効であることが明らかである。

【0031】実施例7～11および比較例4、5

硝酸銀101重量部を水1.25Lに溶解し、シュウ酸42重量部を水1.0Lに溶解して得た水溶液を滴下してシュウ酸銀の白色沈殿を得た。この沈殿を硝酸溶液に2日間浸漬して、ろ過後、蒸留水25Lにより沈殿を洗浄した。一方、エチレンジアミン1.2重量部と1.3-プロパンジアミン0.3重量部を水206重量部に溶解させた混合アミン水溶液に2.8重量部の上記シュウ酸銀沈殿を徐々に添加し銀アンミン錯体の水溶液を調製した。

【0032】この銀アンミン錯体水溶液に実施例1の方法で製造した α -アルミナ触媒担体100重量部を、銀担持量が2重量%になるように添加し、1日含浸させて蒸発乾固させた。含浸物を水素気流中50℃で24時間還元し、次いで2.5℃/分の速度で昇温させて300℃まで加熱し、3時間水素還元した。触媒成分としての銀の担持量は2重量%であった。上記の方法で調製した触媒を砕き、32～60メッシュで篩別し整粒した。この触媒0.2重量部を、内径3mmのガラス製反応管に充填した。前処理として4ml/分の酸素気流中、250℃で30分加熱し、次いで12.4ml/分の水素気流中250℃で30分還元した。次いで反応温度160℃～190℃の温度において反応ガスとしてエチレン12体積%、酸素3体積%、ヘリウム85体積%を、1kg/cm²Gの加圧下、1回のパルス量0.192ml [STP (Standard Temperature and Pressure)] で通過させて反応を行った。その結果を第2表に示す。

[0030] Catalyst support of this invention distribution of pore diameter is narrower than the Table 1, it is clear to be effective as catalyst support for partial oxidation.

[0031] Working Example 7 to 11 and Comparative Example 4 and 5

Melting silver nitrate 101 part by weight in water 1.25L, oxalic acid 42 parts by weight melting in water 1.0L and dripping aqueous solution which it acquires a white precipitate of silver oxalate. 2 days soaking this precipitation in nitric acid solution, after filtering, you washed precipitation with distilled water 25L. On one hand, above-mentioned silver oxalate precipitation of 2.8 parts by weight was gradually added in mixed amine water solution which melt ethylenediamine 1.2 parts by weight and 1,3-propanediamine 0.3 parts by weight in water 206 parts by weight and a aqueous solution of silver ammine complex was manufactured.

[0032] α -alumina catalyst support 100 parts by weight which is silver ammine complex aqueous solution is produced with method of Working Example 1, in order for silver support amount to become 2wt%, it added, 1 day impregnated and evaporating and drying to solidified 24 hours it reduced impregnation ones with 50 °C in the hydrogen stream, temperature is risen next with rate of 2.5 °C per minute and heated to the 300 °C, 3 hours hydrogen reduction and did support amount of silver as catalyst component was 2wt%. It shattered catalyst which is manufactured with above-mentioned method, classifying it did with 32 to 60 mesh and granulating it did. This catalyst 0.2 parts by weight, it was filled in glass reaction tube of internal diameter 3mm in oxygen stream of 4ml per minute, 30 min it heated with 250 °C as the preprocessing, with 250 °C in hydrogen stream of 12.4ml per minute 30 min reduced next. Next in temperature of reaction temperature 160 °C to 190 °C under pressurizing 1.1 kg/cm²G, passing the ethylene 12 vol% oxygen 3 vol% and helium 85 vol%, with pulse quantity of 0.192ml [STP (standard temperature and pressure)] of one time as

reactive gas, it reacted. Result is shown in Table 2.

【0033】

[0033]

【表2】

[Table 2]

第2表

	反応温度	160°C		170°C		180°C		190°C	
		転化率(%)	選択率(%)	転化率(%)	選択率(%)	転化率(%)	選択率(%)	転化率(%)	選択率(%)
実施例7	AA2			0.32	13.5	0.43	12.4	0.64	13.8
実施例8	AA3			0.66	16.6	0.81	14.1	1.05	14.1
実施例9	AA4			0.36	7.9	0.44	7.1	0.5	6.5
実施例10	AA5	0.42	12.2	0.48	9.7	0.51	7.6		
実施例11	AA18	0.63	18.9	0.71	16.3	0.96	14.1	0.91	12.0
比較例4	AA05	0.29	4.5			0.08	0.8		
比較例5	SA5561	0.17	5.4	0.19	3.9				

【0034】以上の結果から、本発明の α -アルミナからなる触媒担体を用いて製造した触媒はエチレンからエチレンオキシドへの反応を有効に促進することが明らかである。また工業的に有利に用いられているSA5561と比較してもかなり優れた結果を与えていることがわかる。

[0034] As for catalyst which is produced from result above, making use of the catalyst support which consists of α -alumina of this invention is clearly to promote reaction of ethylene oxide effectively from ethylene. In addition by comparison with SA5561 which is used for industrially profitably considerably it is understood that result to be superior is given.

【0035】実施例12～14および比較例6

[0035] Working Example 12 to 14 and Comparative Example 6

エチレンジアミン10.2重量部を水2820重量部に溶解させたアミン水溶液に、実施例6～10と同様に作製したシュウ酸銀19.2重量部を徐々に添加し、銀アンミン錯体水溶液を調製した。この銀アンミン錯体水溶液2850重量部と、0.073重量%の硝酸セシウムおよび、0.065重量%の酸化レニウムを含む混合溶液27.4重量部を混合した後、実施例1の方法で製造した α -アルミナ触媒担体100重量部を添加し含浸させて蒸発乾固した。含浸物を水素気流中、0.8°C/分の割合で昇温させて250°Cまで加熱し、更に3時間水素還元した。触媒成分としての銀の担持量は12重量%であった。上記の方法で調製した触媒を破き32～60メッシュで篩別し整粒した。この触媒0.2重量部を内径3mmのガラス製反応管に充填した。前処理として4ml/分の酸素気流中、250°Cで30分加熱し、次いで12.4ml/分の水素気流中250°Cで30分間還元した。次いで反応温度160°C～220°Cの温度において反応ガスとしてエチレン3体積%、酸素20体積%、ヘリウム77体積%を1.1kg/cm²Gの加圧下、1回のパルス量0.192ml【STP（前記と同じ）】で通過させて反応を行った。その結果を第3表に示す。

In a new water solution which melt ethylenediamine 10.2 part by weight in water 2820 parts by weight, silver oxalate 19.2 part by weight which is produced in same way as Working Example 6 to 10 was gradually added, the silver ammine complex aqueous solution was manufactured. This silver ammine complex aqueous solution 2850 parts by weight and, after mixing cesium nitrate of 0.073 wt% and mixed solution 27.4 parts by weight which includes cerium oxide of 0.065 weight%, it added α -alumina catalyst support 100 parts by weight which is produced with method of Working Example 1 and impregnated and evaporating and drying to solidified. In hydrogen stream, temperature is doing impregnation ones at ratio of the 0.8 °C per minute, it heated to 250 °C, furthermore 3 hour hydrogen reduction did support amount of silver as catalyst component was 12 wt%. It shattered catalyst which is manufactured with above-mentioned method and classifying did with 32 to 60 mesh and granulating did. This catalyst 0.2 parts by weight it was filled in glass reaction tube of internal diameter 3 mm. In oxygen stream of 4 ml per minute, 30 min it heated with 250 °C as the pretreatment, with 250 °C in hydrogen stream of 12.4 ml per minute 30 min reduced next. Next in temperature of reaction temperature 160 °C to 220 °C under pressurizing 1.1 kg/cm² G, passing the ethylene 3 vol%, oxygen 20 vol% and helium 77 vol% with pulse quantitative 0.192 ml [STP (Description above same)] of one time as reactive gas, it reacted. Result is shown in Table

3.

【0036】

[0036]

【表3】

[Table3]

第3表

	反応温度	160°C		170°C		180°C		200°C		220°C	
		転化率(%)	選択率(%)	転化率(%)	選択率(%)	転化率(%)	選択率(%)	転化率(%)	選択率(%)	転化率(%)	選択率(%)
実施例12	AA4	14.5	68.0	18.7	66.3	28.1	64.9	39.3	60.6	47.6	55.9
実施例13	AA5	9.1	70.2	12.8	68.9	17.1	66.9	28.7	62.1	38.7	57.7
実施例14	AA10	4.2	63.8	6.6	62.4	9.4	62.8	18.8	61.8	28.5	61.8
比較例6	SA5561	13.4	64.0	18.5	63.1	24.0	61.8	37.4	59.3	47.2	56.5

【0037】 実施例15～17および比較例7～9

[0037] Working Example 15 to 17 and Comparative Example 7 to 9

より実際の使用状況に近い固定床流通反応での特性を評価した。実施例1の方法で製造した α -アルミナ担体を碎き、9～16メッシュで篩別し、整粒した。これに、実施例12～14と同じ方法でセシウム、レニウムで助触した銀触媒を調製した。銀の担持量は12重量%であった。この触媒の8.5g（実施例15～17）または9.0g（比較例7～9）を、外径4mmの熱電対挿入管を中央に備えた内径12mmのパイレックスガラス製反応管に充填した。前処理として250°Cで0.6L/hの酸素ガス中で0.2時間、次いで0.7L/hの水素ガス中で2時間還元した。引き続き反応圧力1気圧、エチレン0.45L/h、酸素0.12L/h、ヘリウム0.93L/hからなる原料ガス1.5L/hを反応管に流通させて反応させた。反応温度は触媒層の平均温度で制御し、160～220°Cであった。その結果を表4に示す。

Characteristic with fixed bed flow reaction which is close to actual use condition was appraised. It shattered α -alumina support which is produced with method of Working Example 1, the classifying did with 9 to 16 mesh granulating did. In this, with same method as Working Example 12-14 silver catalyst which help touching is done was manufactured with cesium and rhenium support amount to silver was 12wt%. 8.5g (Working Example 15 to 17) or 9.0g (Comparative Example 7 to 9) of this catalyst, it was filled in Pyrex glass reaction tube of the internal diameter 12mm which provides thermocouple inserted tube of outer diameter 4mm for center. With 250 °C in oxygen gas of 0.6l/hr 0.2 hours, 2 hours it reduced next in hydrogen gas of 0.7l/hr as preprocessing. Continuously starting material gas 1.5l/hr which consists of reaction pressure 1 atmosphere, ethylene 0.45l/hr, the oxygen 0.12l/hr and helium 0.93l/hr circulating to reaction tube, it reacted. It controlled reaction temperature with average temperature of catalyst layer, it was 160 to 220 °C. Result is shown in Table 4.

【0038】

[0038]

【表 4】

[Table4]

第4表

		流量	反応温度	反応時間	添加率	選択率
		ml/分	°C	hr	%	%
実施例15	AA5	25	200	1	5.7	71.5
			200	50	8.7	74.3
			200	99	6.3	70.6
			200	152	6.0	71.1
			200	168	5.7	70.6
			200	194	5.8	68.9
実施例16	AA5	25	160	142	1.9	77.8
			180	146	3.6	76.8
			200	152	6.0	71.1
			220	150	7.0	60.1
			200	154	4.8	67.8
実施例17	AA5	50	200	154	4.8	67.8
		30	200	161	5.9	70.0
		25	200	152	6.0	71.1
		20	200	157	7.1	68.8
比較例7	SA5561	25	200	1	8.3	63.5
			200	40	11.2	67.0
			200	105	8.5	66.7
			200	144	5.7	58.9
			200	199	5.3	57.3
比較例8	SA5561	25	160	107	2.1	70.9
			180	109	3.1	68.5
			200	144	5.7	58.9
			220	135	8.7	59.8
比較例9	SA5561	50	200	140	4.3	56.4
		30	200	142	5.7	57.9
		25	200	144	5.8	58.7
		20	200	146	6.1	60.3

【0039】以上の結果から、本発明の α -アルミナからなる触媒担体を用いて製造した触媒はエチレンからエチレンオキサイドへの反応を有効に実施することが明らかである。また、工業的に用いられているSA5561と比較してもかなり優れた結果を与えていることがわかる。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、優れた反応の転化率と選択率を示す触媒が得られ、特に、エチレンからエチレンオキサイドへの反応等の部分酸化用触媒として有用に用いることができる。

[0039]As for catalyst which is produced from result above, making use of the catalyst support which consists of α -alumina of this invention it is clear to execute reaction to ethylene oxide effectively from ethylene. In addition, by comparison with SA5561 which is used for industrially considerably it understands that result of being superior is given.

[0040]

[Effect of the Invention] According to this invention, catalyst which shows reaction turnover and selectivity which are superior can be acquired, can use for usefulness especially, as catalyst for reaction or other partial oxidation to ethylene oxide from the ethylene.